

⑯日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—4023

⑬Int. Cl².
C 03 C 3/14
C 03 C 3/30

識別記号
3/14
1 0 1

⑭日本分類
21 A 22

厅内整理番号
7417—41

⑮公開 昭和53年(1978)1月14日

発明の数 1.
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯光学ガラス

⑰特 願 昭51—77886
⑱出 願 昭51(1976)7月2日
⑲發明者 小森田藤夫
八王子市東浅川町202

⑳發明者 中原宗雄

相模原市小山1の15の46

㉑出願人 株式会社小原光学硝子製造所
相模原市小山1丁目15番30号
㉒代理 人 弁護士 羽柴隆

明細書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量%で、 B_2O_3 9~47%、 La_2O_3 10~60%、 HfO_2 0.1~25%、 Y_2O_3 0~25%、 Gd_2O_3 0~50%、 Yb_2O_3 0~40%、但し、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3 + Yb_2O_3 \leq 68\%$ 、 SiO_2 0~10%、 GeO_2 0~15%、 TiO_2 0~20%、 ZrO_2 0~10%、 Nb_2O_5 0~20%、 Ta_2O_5 0~30%、 Al_2O_3 0~5%、 PbO 0~20%、 SnO_2 0~5%、 In_2O_3 0~20%、 Bi_2O_3 0~30%、 WO_3 0~35%、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の一種又は二種以上の合計量0~10%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の一種又は二種以上の合計量0~0.5%、および上記各元素の一種又は二種以上の氧化物の一部又は全部と置換した沸化物のF_nとしての合計量0~0.2%、からなる高屈折低分散光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、光学性能を表示する屈折率(Nd) - アンペ数(νd)直角座標上(図1)において、屈折率(Nd)が1.70~2.00の範囲にあり、屈折率に対するアンペ数がNd=1.70、 $\nu d=55$ とNd=2.00、 $\nu d=25$ との二点を結ぶ直線で示される値より大きい領域にある有害成分を含まない光学ガラスに関する。

カメラ等の光学機械用レンズには、光学設計上、高屈折低分散性光学ガラスの使用が適しており、この目的に使用するガラスの光学性能を高めるためには ThO_2 や CdO 等の成分を用いることが効果的である。しかし、これらの成分は有害であり、ガラスの製造に用いないことが歴史されている。このため従来から種々の光学ガラス、例えば、 $B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2$ および(又は) Ta_2O_5 系ガラスや $B_2O_3 - La_2O_3 - Gd_2O_3 - Ta_2O_5$ 系ガラス等が開発されている。これらの系で必須成分として用いられる ZrO_2 や Ta_2O_5 は、ガラスの安定性を改善しつつ高屈折低分散性を維持する効果が知られている。しかし、 ZrO_2 は一般にガラス中への溶解

性が悪いため、その効果を活用することが制限されており、また Ta_2O_5 は、一般に ZrO_2 に比しガラス中への溶解性が改善されガラスは安定化し高屈折性を維持するが、ガラスの低分散性能を劣化させる等のため、上記の系等においては、安定な上に満足すべき十分高屈折低分散性を有するガラスを得がたい欠点があつた。

本発明者等は、上述の欠点を解消する目的で統一試験研究を重ねた結果、 B_2O_3 - La_2O_3 系ガラスにおいて、安定性を高めつつ高屈折低分散性を与える効果を有し、しかもガラス中への溶解性が良好なためその効果を十分發揮し得る成分として HfO_2 を導入することが最適であることをみいだした。本発明はこの知見に基づいてなされ、これにより上記の目的を達成することができる。

従来から、 B_2O_3 - La_2O_3 系ではガラス化範囲が極めて狭く、ガラスは不安定であることが知られている。しかし、本発明において、 B_2O_3 - La_2O_3 - HfO_2 系では一定の広がりを示すガラス化範囲があり、ガラスは安定化する。そして、このガラ

Yb_2O_3 0 ~ 40 %、但し、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3 + Yb_2O_3$ 25 ~ 68 %、 SiO_2 0 ~ 10 %、 GeO_2 0 ~ 15 %、 TiO_2 0 ~ 20 %、 ZrO_2 0 ~ 10 %、 Nb_2O_5 0 ~ 20 %、 Ta_2O_5 0 ~ 30 %、 Al_2O_3 0 ~ 5 %、 PbO 0 ~ 20 %、 SnO_2 0 ~ 5 %、 In_2O_3 0 ~ 20 %、 Bi_2O_3 0 ~ 30 %、 WO_3 0 ~ 35 %、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の一種又は二種以上の合計量 0 ~ 10 %、 Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の一種又は二種以上の合計量 0 ~ 0.5 %、および上記各元素の一種又は二種以上の酸化物の一部又は全部と置換した弗化物の F^- としての合計量 0 ~ 0.2 %。

上記のように各成分の組成範囲を規定した理由は下記のとおりである。

B_2O_3 は、9 %より少ないと失透傾向が著しく増大し、安定なガラスになり得ず、また 47 %より多いと分相傾向が著しく増大し均質なガラスが得がたくなる。

La_2O_3 は、高屈折低分散性を高めるのに重要な成分であるが、その量が 10 ~ 60 % の範囲を超えて

ス化範囲のうち、前記目標の光学性能を満たす組成範囲は、重量%で(以下重量%で示す)、 B_2O_3 32 ~ 40 %、 La_2O_3 50 ~ 60 %、 HfO_2 1.8 ~ 15 % である。さらに、この三成分系に Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Bi_2O_3 および WO_3 の一種又は二種以上を加えることによつて、上記 B_2O_3 、 La_2O_3 および HfO_2 の各成分の組成範囲が前記目標の光学性能を満足しつつ、一層拡大し、より安定なガラスが得られることがわかつた。

本発明において、ガラスの光学性能に与える HfO_2 の効果、とくに分散性能に与える効果は、上記 ZrO_2 や Ta_2O_5 よりむしろ一層有効な La_2O_3 に極めて近似しており、従つて本発明のガラスは、屈折率に対する分散性能が従来得られなかつた高屈折領域にまでおよぶ特徴がある。

本発明にかかる光学ガラスの組成範囲を示すとつぎのとおりである。

即ち、 B_2O_3 9 ~ 47 %、 La_2O_3 10 ~ 60 %、 HfO_2 0.1 ~ 25 %、 Y_2O_3 0 ~ 25 %、 Gd_2O_3 0 ~ 50 %、

増減すると、いずれの場合もガラスは失透傾向が増し不安定となる。

本発明において、 HfO_2 は、前述のとおりの効果を有する重要な成分であるが、その量が 0.1 %より少ないとガラスの屈折率に対する低分散性能と安定性が劣化し、又 25 %より多いとガラスを溶融する際未溶融物を生じ均質なガラスをつくることが困難となる。

Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 はいずれも La_2O_3 と非常に類似した光学的性質をガラスに与え、しかもガラスを安定化するが、 Y_2O_3 と Yb_2O_3 の量が 25 % および 40 % をそれぞれ超えると、ガラスは失透しやすく不安定となり、又 Gd_2O_3 の量が 50 % を超えると分相を生じやすくなり均質なガラスが得がたくなる。さらに、これらの成分は La_2O_3 との合計量で 25 % より少ないと前記図 1 に掲げた目標の光学性能を満足することができず、又 68 % より多いとガラスは失透しやすく不安定となる。

SiO_2 と GeO_2 は、溶融の際にいずれもガラスの粘性を高め失透傾向を減少させる効果があるが、

SiO_2 の量が10%を超えると、ガラスの溶解性が悪化し均質な製品を得がたくなり、又 GeO_2 の量が15%を超えると、ガラスは失透しやすくなる。

TiO₄は、屈折率を高めガラスを安定化する効果があるが、その量が20%を超えると分散が高くなり、目標の光学性能が得られなくなる。

ZrO₃は、前述の効果があるが、その量が10%を越えるとガラスを溶融する際、未溶解物を生じ均質なガラスが得がたくなる。

Nb. O. は、ガラスを安定化し高屈折低分散性を与えるのに有効であるが、その量が20%を超えると目標の光学性能が得られなくなり、しかもガラスに着色を与えるので好ましくない。

Ta₂O₅は、前述のようにガラスを安定化し高屈折性の維持に効果があるが、その量が30%を超えるとガラス中への溶解性が悪化し均質なガラスを得がたくなる。

Al₂O₃は、ガラスを溶解する際、粘性を大きくし、ガラスの失透傾向と分相傾向および化学的耐久性を改善する効果があるが、その量が5%を超

解性を高めるのに有効であるが、これらの成分の一種又は二種以上の合計量が 0.5 %を超えるとガラスは著しく失透しやすくなるので好ましくない。

又、本発明においては、上記各酸化物の一種又は二種以上の全部又は一部と置換して、例えば、La、Y、Al、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Li、Na および K 等の元素の希化物を用い失透傾向を改善することができるが、これらの一種又は二種以上の希化物成分に含まれる希素の合計含有量が F₂IC 指換算して 0.2 % を超えると均質なガラスが得がたくなる。

つぎに、本発明の光学ガラスの実施組成例と原料組成物のガラスの光学性能 (Nd 、 \sqrt{d}) を表1および表2にそれぞれ示す。

表々にみられるとおり、実施例のガラスは、いずれも ThO_4 、 CdO 等の有害成分を含まないにも拘わらず、それぞれの屈折率に対するアスペ数が大きく、従来得られなかつた高屈折性領域にまでおよぶ高屈折低分散性能を示していることがわかる。

本発明の光学ガラスは原料を 1250~1400℃で

特開昭53-4023(3)
えるとガラスはかえつて矢透しやすくなる。

PbO は、屈折率を高め SiO₂ 原料のガラス中への溶解性を高める効果があるが、その量が 20% を超えると失透傾向が増大するので好ましくない。

SnO_2 は、高屈折低分散性の維持とガラスの安定化に有効であるが、その量が5%を超えるとガラスを著しく着色するので好ましくない。

In_2O_3 および Bi_2O_3 は屈折率を高め失透傾向を減少させるのに有効であるが、 In_2O_3 の量が 20% を超えると失透しやすくなり、又 Bi_2O_3 の量が 30% を超えるとガラスを著しく着色するようになる。

WO₃は、屈折率を高めガラスを安定化するのに有効であるが、その量が35%を超えると失透傾向と褐色性が増大する。

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO は、光学性能の補正に用いることができ、又 SiO_2 原料のガラス中への溶解性を高める効果があるが、これらの成分の一種又は二種以上の合計量が 10% を超えると急にガラスは失透しやすくなる。

Li_2O 、 Na_2O および K_2O は、 SiO_2 原料の替

白金るつば等を使用して溶融し、泡切れと攪拌を行つた後温度を降下させ、適当な温度で金型に流し込んでアニールすることにより容易に製造することができます。

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明にかかるガラスの光学恒数の領域を示す。

出 售 人 代 理 人 美 国

特開昭53-4023(4)

(単位:重錠パーセント)

表 1

(単位:重錠パーセント)

α	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃
1	38.0	54.0	8.0								
2	39.0	57.0	4.0								
3	34.0	52.0	14.0								
4	34.0	56.0	10.0								
5	38.0	60.0	2.0								
6	28.0	14.0	8.0	50.0							
7	27.0	34.0	7.5	3.0	26.0		2.5				
8	30.0	45.0	11.0								
9	28.0	15.0	12.0								
10	30.0	30.0	18.0								
11	18.0	30.0	12.0								
12	30.0	25.0	20.0	25.0							
13	35.0	10.0	15.0	15.0	25.0						
14	22.0	30.0	14.0								
15	25.0	30.0	7.0	3.0	20.0	15.0					
16	21.0	32.0	16.0	2.0	27.0		2.0				
17	12.0	42.0	24.0								
18	12.0	37.0	25.0								
19	11.5	32.0	10.0								
20	12.0	42.0	23.0								
21	21.0	49.0	5.0								

α	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	S ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	WO ₃
22	32.0	58.0	5.0					3.0	20.0	5.0		4.0
23	11.0	42.0	20.0									
24	30.0	35.0	15.0					15.0				
25	14.5	39.0	13.5									
26	11.0	30.0	20.0					29.0	6.0	4.0		
27	11.0	42.0	23.0	6.0								
28	14.0	32.0	18.0									
29	45.5	41.0	5.5									
30	9.0	43.0	19.0									
31	10.0	33.0	5.0									
32	32.0	25.0	10.0									
33	35.0	36.0	0.1	5.0	19.0			3.5				
34	33.0	34.0	4.0	4.0	22.0			2.0				
35	43.5	46.0	1.0									
36	40.0	41.5	7.0									
37	30.0	48.0	8.0									
38	40.0	45.0	6.0									
39	43.0	46.0	1.0									
40	20.0	30.0	12.0					29.5				
41	30.0	50.0	5.0	8.0								
42	31.5	39.5	8.0	2.0	11.0							
43	12.5	37.0	19.0									
44	30.0	50.0	10.0									

表 2

α	Nd	\sqrt{d}
1	1.7281	52.7
2	1.7261	53.3
3	1.7292	51.7
4	1.7512	52.1
5	1.7311	53.3
6	1.7751	51.1
7	1.7811	50.8
8	1.7131	55.7
9	1.7826	49.5
10	1.7471	51.7
11	1.7930	49.3
12	1.7875	49.7
13	1.7592	51.1
14	1.8030	48.9
15	1.8096	50.7
16	1.8256	48.4
17	1.9551	35.7
18	1.9661	32.4
19	1.8720	43.0
20	1.9985	28.6
21	1.9263	32.5

α	Nd	\sqrt{d}
22	1.7390	52.6
23	1.9270	33.5
24	1.7642	48.2
25	1.8725	38.5
26	1.8725	45.6
27	1.9225	39.6
28	1.9130	35.7
29	1.7001	55.4
30	1.9456	37.1
31	1.9391	32.6
32	1.8120	34.5
33	1.7295	54.7
34	1.7432	53.2
35	1.7011	56.7
36	1.7023	54.8
37	1.7372	52.0
38	1.7184	53.5
39	1.7051	56.7
40	1.7911	49.2
41	1.7410	52.5
42	1.7282	54.5
43	1.9200	34.6
44	1.7917	47.3

図 1

